

July 12, 2004

?B351

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200443

(c) 2004 Thomson Derwent

*File 351: For more current information, include File 331 in your search.
Enter HELP NEWS 331 for details.

Set	Items	Description
---	-----	-----
?S AN=JP 75098082		
S1	0	AN=JP 75098082
?S PN=JP 77025106		
S2	0	PN=JP 77025106
?S AN=JP 7598082		
S3	1	AN=JP 7598082
?T 3/5/ALL		

3/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001803552

WPI Acc No: 1977-24521Y/197714

Release agent for papermaking - preventing adhesion to drier but not
causing loss of hydrophilic properties

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR); NITTO CHEM IND CO LTD
(NITT)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 52025106	A	19770224				197714 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7598082 A 19750814

Abstract (Basic): JP 52025106 A

Release agent for paper-making comprises an active component of
formula $R_1(R_2)_2N$ circled positive $(-CH_2CH_2\text{-circled positive } NR_1R_2)1-R_2$.
(1 + 1) B circled negative (I) (where R_1 is H, CH_3 , C_2H_5 , or $CH_2C_6H_5$,
 R_2 is $-(CH_2C(CH_3)HO-)_m-(CH_2CH_2O)_nH$, B is anion introduced by alkylation
of amino gp. to quaternary ammonium gp., or by alkylation of amino gp.
to quaternary ammonium gp., or by acid neutralization of the same, 1 is
an integer 0-10, and each of m and n is 1-20).

(I) is prepd. by reacting ammonia (or ethylenediamine, or
polyethylenepolamine of ≤ 10 degree of polymerisation) with propylene
oxide, and then with ethylene oxide, followed by neutralizing or
quaternifying the resulting tertiary amine cpd. The resulting ammonium
cpd. is freely miscible with water, and compatible with water-soluble
anion-active polymer. The ammonium cpd. is easily adsorbed by
negatively charged pulp particles. By adding the cpd. to pulp slurry
contg. hydrophilic polymers e.g. starch, polyacrylamide, urea resin,
and melamine resin, tacking of the paper sheet to drier surface is
prevented.

Title Terms: RELEASE; AGENT; PREVENT; ADHESIVE; DRY; CAUSE; LOSS;
HYDROPHILIC; PROPERTIES

Derwent Class: A97; E16; F09

International Patent Class (Additional): C09K-003/00; D21F-005/00

File Segment: CPI

?LOGOFF



特 許 願 (A)



昭和 50 年 8 月 14 日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

セルロースハロゲン
製紙用剥離剤

2. 発明者

〒100 東京都千代田区永田町 511 番地の 1
マツダ 井 俊 男
(ほか 1 名)

3. 特許出願人

〒100 東京都千代田区永田町 5 番 1 号
(395) 日 本 化 学 工業 株式会社
電話 22312231
代表者 第 1 号 男
(ほか 1 名)

50 098082

方式 ①
審査

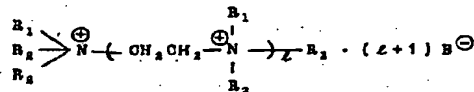
明 細 書

1. 発明の名称

製紙用剥離剤

2. 特許請求の範囲

一般式



(但し R_1 は H , OH , O_2H_5 , $CH_3O_2H_5$, R_2 は $+CH_2CHO$ または $+CH_2CH_2O$, R_3 は環または 4 級化剤の陰イオン残基, ℓ は 0~50 の整数, n , m はそれぞれ 1~20 の整数を表す。) で示される化合物を有効成分とした製紙用剥離剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水性樹脂を使用する紙の製造工程において、紙がドライヤーに接着することを防止する剥離剤を提供するものである。

従来から、各種の水性樹脂が紙の製造の種々の

① 日本国特許庁
公開特許公報

① 特開昭 52-25106

④ 公開日 昭 52. (1977) 2.24

② 特願昭 50-98082

② 出願日 昭 50. (1975) 8.14

審査請求 未請求 (全 5 頁)

庁内整理番号

7107 47
7003 4A

⑤ 日本分類

39 B50
1391E3

⑤ Int. Cl³

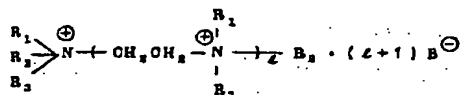
D21F 5/00
C09K 3/00

工程に於て用いられ、紙の強度向上、艶出し、印刷適性の向上、地合の向上、防水性の調節、原料やファインパルプの多量り向上、クレーその他コーティング材のバインダー等各用途に使用されそれぞれの性能を発揮している。

このように水性樹脂で処理した紙の製造方法では、ドライヤーに成紙が接着してしまい、製紙速度が上げられなくなるとか紙粉が発生するとか甚しい場合は紙が破れる等の欠点を伴うなどの問題を含んでいる。そのため、現在では剥離性を向上させるためにパラフィンエマルション、シリコンエマルション等を水性樹脂にブレンドするか、ビーターやヘブドダクタスでパルプスラリーに添加する等抄造上の工程で使用する他に、クレーコーティング、ラタツタスの含浸、水溶性樹脂のグリヤーコーティング等の後加工でステアリン酸カルシウムやパラフィンエマルション、シリコンエマルション等が使用している。しかしながら、これら従来の剥離剤は、紙がすべり易い、静電気が発生しやすい、親水性が失われるあるいはパル

ブスラリーに添加した場合歩留りが悪いなどの欠点を有していた。

本発明者らは、特に親水性を損なうことのない製紙用剥離剤を得ることを目的として鋭意検討を重ねた結果、水性樹脂を付着せしめた湿紙を乾燥する際に、一般式



(但し R_1 は H , OH , O_2H , $\text{OH}_2\text{O}_2\text{H}$, R_2 は $+\text{CH}_2\text{CHO}+$ または $+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}+$, H , B は酸または4級化剤の酸イオン残基, 2 は 0~10 の整数, m, n はそれぞれ 1~20 の整数を表す。)

で示される化合物に顕著な剥離性能があることを見出し本発明に至った。

前記一般式で示された化合物はブロック型ポリプロピレンオキシッドポリエチレンオキシッド基を有するアンモニウム塩である。ブロック型ポリプロピレンオキシッドポリエチレンオキシッド基をもつ三

- 3 -

たものを用いるとパルプが凝集し得られる紙の配合が低下したり、造工用カラーに混合するとクレなどが凝集する事があるので好ましくない。またプロピレンオキシッド-エチレンオキシッドブロック部分の重合度が低い場合は剥離効果が少なく、好ましくはプロピレンオキシッド部分 8~15 モルとエチレンオキシッド部分が 1~5 モル程度のブロックコポリマーであることが適当である。又、逆にプロピレンオキシッド部分 1~5 モルとエチレンオキシッド部分が 10~20 モルの場合は帯電防止効果を得られかつ適度剥離効果も示し本発明の剥離剤として使用できる。なおアミン塩部分に結合する部分はポリプロピレンオキシッド部分あるいはポリエチレンオキシッド部分いずれが先でも通つかえない。

本発明の剥離剤はドライヤーに紙が搬送する際ほとんどすべての場面で利用できる。特に、本発明の剥離剤は前記一般式の化学構造からも明らかな様に、カチオン基を有するため、ビーター、ヘッドボックス、パスト等におけるパルプスラリーに添加すると、アニオンに帯電しているパルプに吸

- 5 -

特開昭52-25106(2)

収アミン化合物はプロピレンオキシッドポリエチレンオキシッドブロックコポリマーと共に起消性の少いノニオン型高分子界面活性剤として知られ、このうち一部の化合物は市販されている。本発明の製紙用剥離剤の原料となるポリプロピレンオキシッドポリエチレンオキシッドブロック基をもつ三級アミンは、アンモニア、エチレンジアミン、平均重合度 10 以下のポリアルキレンポリアミンにプロピレンオキシッドを付加させ続いてエチレンオキシッドを付加させたもので、それぞれ 4~20 モル程度付加させたものである。このようなブロック型ポリプロピレンオキシッド-ポリエチレンオキシッド基を有する三級アミンに塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、酪酸、プロピオン酸、酪酸を添加して中和するか、塩化メタル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、臭化メタル、臭化エチル等を反応させて四級化することにより、本発明の剥離剤を製造することができる。

なお剥離剤の製造原料としてポリアルキレンポリアミンを用いる場合その平均重合度が 10 を超え

- 4 -

増するため利用効果が高い事が特徴である。従つて、澱粉やアクリルアミド系、尿素樹脂系、メラミン樹脂系の各種紙力増強剤や、和紙抄造用のアクリルアミド系分散剤等を用いているパルプスラリーに添加するとドライヤーでの帯電防止に充分効果がある。またライナー紙や裏紙、不織布を製造する場合乾燥紙にポリビニルアルコール、尿素樹脂やラタングスなどを用いて、表面強度、繊維の接合強度、光沢の向上をはかるために樹脂加工が行なわれるが、この際、樹脂分散液中に本発明の剥離剤を添加しておく事により、ドライヤーローラーへの接着を防止でき従つてローラースピードの向上などの利点をもたらす。

一般式で示される物質は、水にいかなる割合にも混合溶解し、かつアニオン性の水溶性ポリマーに添加しても不溶性塩を作つて沈んでしまう事がない。又、これで処理した紙の親水性が失なわれないため、帯電防止効果をも有するという大きな特徴がある。従つて、普通半紙、灰花紙、チリ紙等の親水性のある紙の製造に最も好適であるが、サ

- 6 -

イズ化された紙の乾燥においても、帯電防止効果を示すためドライヤーローラーを始め各種のローラーや、巻取り紙等への紙の静電気による付着をも防止する作用がある。従来のパラフィン系エマルジョン、シリコン系物質、高級脂肪酸カルシウム等はいずれも水に不溶性物質であり、ペルプの親水性を失わせたり静電気の帯電などの欠点があつたが、本発明の剥離剤を用いる事によりこのような問題を解決することができる。

また、前記一般式で示される物質を使用することによりドライヤーに於る剥離効果を向上させるばかりでなく、これを紙に塗布しない定着することにより紙に柔軟な風合を与え、従来のポリエチレングリコール等より耐久性がありまた、パラフィンエマルジョンのようなヌメリ感を与える事もなく、色紙、地図、硫酸紙などにすぐれた柔軟効果を示し、更には紙のカール防止にも効果を示す。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。なお各種の評価は次のように行なつた。

- 7 -

20℃、65%の恒湿、恒湿状態で乾燥紙に一滴水を落し吸水速度を定性的に比較して肉眼判断した。

実施例 1

NBK2 を 350 μ 、0.87 に溶解し、TAPPI 標準抄紙機で坪量 52 g/m² の紙を抄紙し風乾した。これを 60 μ 巾に切りとりサンプル紙とし、これを、1%ポリビニルアルコール（クラレポバール 117）水溶液（ポリビニルアルコール純分に対して、才1%に記す剥離剤 A-1, A-2, B-1, D を 0~5 重量%添加してある）に浸漬し、アイロンに貼付してドライヤー剥離応力を測定し、また耐電性も試験し、ポバール付着量は平均 2.1 g/m²であつた。結果を才2表に示す。

これから判るように、本発明の物質は剥離効果が極めて良く、又ある程度の量を添加すれば良い耐電性をも示すことがわかつた。

比較例 1

実施例1に於てナトラ（ポリプロピレンオキシドポリエチレンオキシド）エタレンジアミン2部

ドライヤー剥離応力の測定法

サンプルの湿紙（一般に水性樹脂を含浸している。水分率約80%、乾燥坪量 50 g/m²）を巾 30 μ 長さ 60 μ に切り取り、これをよく洗浄した 100℃の家庭用アイロン（日立製作所製 IA-340 型）に貼付し、フエルトローラーで1kgの荷重をかけながら乾燥しサンプル紙の一端をチャックではさみ、テンションでほぼ直角方向に 100 mm/min で引き上げその時の剥離応力（g/cm）を測定した。1回剥がすごとに乾燥した湿紙でアイロン面を空拭きし紙粉などを除いて同じサンプルを同じ場所に貼付し23回続け、後半の10回の平均値をもつて剥離応力とした。

耐電性（帯電防止効果）

20℃、65%恒湿恒湿状態で上記アイロンから剥離直後のサンプル紙に炭化強化ビニルを貼らせ、帯電付着の有無を試験した。

評価 (a) 強く付着 (b) 付着 (c) 付着しない

吸水性

- 8 -

炭化（B-1）にかえて、パラフィンエマルジョン（日産化学サントール XL）をポリビニルアルコールに対し1%添加し、サンプル紙の剥離応力を測定した。結果を才2表に併記する。このようにパラフィンエマルジョンはある程度の剥離効果は示すが本発明のものに比較して劣るばかりでなく耐電性は全く認められずむしろ帯電しやすい傾向がある。

表 1 表

制膜剤	化 学 式	備 考
A-1	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	アセロブにPO, EOを付加し 塩化メチルで4酸化
A-2	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	同 上
B-1	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	市販ナトリウム701 (塩酸化 剤) を調整で中和
B-2	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	市販ナトリウム701 にシメチル 硫酸を反応
C	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	トリエタレナトリンにEO, PO を付加し調整で中和
D	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	市販ポリリン (BAS F 製) を調整で中和
E	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OH}_2 - \text{NR} - \text{O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H} + \text{OH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	分子量1000のポリエタレニ ンにPO, EOを付加し調整で中和

備考欄中のPOはプロピレノキサイド、EOはエチレノキサイドを示す。

表 2 表

制膜剤	添加量 対PVA	制膜能力 (g/cm)	制電性	備 考
なし	-	44	△	紙が固くなる
A-1	0.5	15	△	柔軟性あり
	5.0	0	○	
A-2	0.5	21	△	
	2.0	10	○	柔軟性あり
	5.0	2	○	かなり柔軟
B-1	0.5	14	△	
	2.0	3	△	
	5.0	0	○	かなり柔軟
D	2.0	-	△	柔軟性あり
ポリリン エタレノキ	2.0	54	×	紙がけへんする

実施例 2

LBKPを405-08Fに溶解し、これに表1の制膜剤を表3の表記数量に添加攪拌溶解した後、パルプ濃度を0.5%に希釈し、ここにアクリルアミド系分散粘剤(アイナフロン社製、アクリパーズNS)0.25%対パルプを水溶液状で添加しよく攪拌しパルプの分散凝集の状態を観察した。

次にこれをTAPPI標準型抄紙機に移し、前記アクリルアミド系分散粘剤を追加してパルプスラリー中の濃度2ppmとし、よく攪拌した後抄紙した。得た湿紙をサンプルとし、前記の方法で制膜能力を測定した。

またこの乾燥したサンプル紙の制電性と吸水性を定性的に判断し、結果を表3表にまとめた。

比較例 2

市販の分子量1000のポリエタレニオンにプロピレノキサイド、エタレノキサイドを付加した後塩酸で中和して得た物質(表1表B)を用いて実施例2と同様に検討した所、ある程度制膜効果は

あるものの、0.1%ペルブスラリーが凝集して場合のよい成紙が得られなかつた。

比較例 3

市販品テトロニツタ 701 (旭電化製、才 1 表 B-1, B-2 の原料) をそのまま用いて、実施例 2 と同様に検討した。この結果を才 3 表 F に記した。この結果から三級アミンの形では殆ど剥離効果が現れない事が判る。

特開 昭 52-25108 (5)

才 3 表

剥離剤 番 号	添加量 (%対ペーパー)	0.1%ペルブス 分散性	平均剥離 抵抗力 (g/cm)	吸水性	制電性
-	0	良好	19	良好	△
A-1	0.5	良好	6.5	良好	△
A-2	0.5	良好	12	良好	△
	2.0	良好	1.1	良好	△
B-1	0.1	良好	11	良好	△
	0.25	〃	6.3	〃	△
	0.5	〃	5.0	〃	△
	1.0	〃	0.9	〃	○
	2.0	〃	0.6	〃	○
B-2	0.5	良好	5.5	良好	△
C	0.5	良好	4.2	良好	△
D	1.0	凝集	3.0	良好	△
F	0.5	良好	16	良好	△
	1.0	〃	15	〃	△

- 14 -

実施例 3

グレーカオリン 90 部、炭酸カルシウム 10 部、カゼイン 8 部、水 100 部に、才 1 表の剥離剤 B-1 を 0.5 部添加し水 100 部を加えて混練し、ついで 85B ラファタス (ニボル 2570×5, 日本ゼオン製) を 10 部添加して混合し施工紙用カラーを調合した。これを水で希釈して実施例 1 に用いた NBKF テンブル紙にバーコーターで塗布し (塗付量 15 g/m²)、塗布面を前記アイロンに巻付乾燥して剥離強度を測定した所 35 g/cm であつた。尚、剥離剤 B-1 を用いない場合は 70~80 g/cm であり、アイロン面にカラーが付着して残つた。

特許出願人

日東化学工業株式会社

任 か 1 名

- 15 -

4. 願 附 書 類

(1) 明 細 書 1 通

5. 前記以外の発明者、特許出願人

(1) 発 明 者

〒104 東京都中央区神田区神田寺町池の谷 610
井 上 清 治

(2) 特許出願人

〒104 東京都中央区神田区神田寺町池の谷 610
(603) 三 井 物 産 有 限 公 司
電 話 321
代 表 者 三

- 14 -

- 33 -

昭 57 11.25

手 続 補 正 書

昭和 57 年 8 月 4 日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 50 年特許願第 98082 号(特開昭
52- 25106 号 昭和 52 年 2 月 24 日
発行 公開特許公報 52- 252 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
D21F 5/00		7152-4L
C09K 3/00		6526-4H

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和 50 年特許願第 98082 号

2 発明の名称

製紙用剥離剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒100 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号

(395) 日東化学工業株式会社

電話 東京 271-0231

代表者 補 正 部
(ほか1名)

4 補正の対象

明細書の発明の詳述を説明の欄

5 補正の内容

明細書の第 5 頁第 2 行の「クレ」を「クレ」に補正し
ます。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.